N° d'enregistrement
au C.N.R.S.
AO 1155

ARTICLE PRINCIPAL

Recouvrant en partie

LA THESE DE DOCTORAT ES SCIENCES PHYSIQUES

présentée

A LA FACULTE DES SCIENCES
de PARIS

par

Monsieur JEAN-CLAUDE COGNACQ

pour obtenir
le grade de Docteur Es-Sciences

Sujet de la Thèse : Addition d'organométalliques α et β insaturés sur les quinones : stéréochimie, cumulènes-quinones et dicumulènes

Soutenue le 9 décembre 1966 devant la Commission d'Examen

MM J. RIGAUDY Président
G. RIO
P. CADIOT Examinateurs
W. CHODKIEWICZ

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1965, p. 2183.

N° 340. — Transposition anionotropique transannulaire des dérivés d'alcynylation des anthrafuchsones,

par Jean-Claude Cognacq et Wladyslaw Chodkiewicz.

(Laboratoire de Recherches de Chimie organique de l'E.N.S.C.P. 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

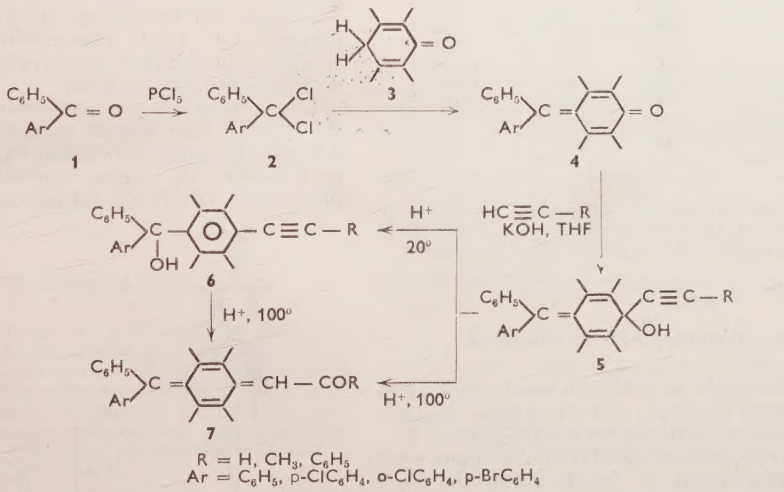
(Manuscrit reçu le 6.4.65.)

L'action, sans solvant, des diaryl dichloro méthanes **2** sur l'anthrone **3**, permet d'obtenir les anthrafuchsones **4** dont l'alcynylation fournit les alcools acétyléniques **5**. Ces derniers peuvent subir en milieu acide une transposition transannulaire en deux étapes, la première conduit aux alcools acétyléniques **6**, la deuxième aux dérivés carbonylés α-éthyléniques **7**.

Quelques exemples de transpositions anionotropiques transannulaires, sur les composés renfermant un noyau dihydroanthracénique, sont décrits dans la littérature.

Citons, en particulier, les travaux de Rio (1) dans la série du bis(phényléthynyl)-9,10 dihydroanthracène et ceux de Brisson (2) avec les quinols anthracéniques méso α-furylés.

Les alcynyl-9 hydroxy-9 diarylméthylène-10 dihydroanthracènes **5** peuvent subir en milieu acide de semblables transpositions. Elles se font en deux étapes successives, la première conduit aux alcools acétyléniques **6**, la deuxième aux dérivés carbonylés α-éthyléniques **7**. L'ensemble des transformations mises en œuvre est illustré par le schéma réactionnel suivant :



Diaryl dichloro méthanes **2**.

Ces composés constituent la première étape de cette synthèse et peuvent être obtenus par action du pentachlorure de phosphore sur les cétones aromatiques **1**, vers 150°, durant environ 2 h, sans solvant (3).

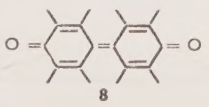
Diaryl dichloro méthanes **2**.

Ar	Rdt %	Eb°/mm
C_6H_5	85	150-152/1 (*)
p-ClC_6H_4	95	161-164/1
o-ClC_6H_4	78	157-160/1
p-BrC_6H_4	83	171-174/1

(*) (3) Eb°/mm = 162/16.

Diarylméthylène-10 anthrones **4**.

L'anthrafuchsone **4** (Ar = C_6H_5) est le seul représentant connu de cette série, obtenu par Padova (4) en chauffant le diphényl dichloro méthane et l'anthrone **3** 2 h au reflux du xylène. Le rendement de la réaction est faible : 30 %, par suite de la formation parallèle et prépondérante de dianthrone **8** (5) : 60 %.



8

La nature et surtout le point d'ébullition du solvant semblent jouer un rôle important. L'éther, le tétrahydrofuranne, le cyclohexane, la triéthylamine ne conduisent à aucun résultat, sinon pour cette dernière, à de faibles quantités de dianthrone **8**. Le remplacement du xylène par le dioxanne anhydre permet d'augmenter le rendement en anthrafuchsone de 30 à 56 %, tout en limitant la durée de chauffage à 1 h. Cette méthode n'est pas susceptible de généralisation aux autres diaryl dichloro méthanes **2** : quel que soit le solvant utilisé (xylène, dioxanne), la dianthrone **8** est le seul produit réactionnel.

Par contre l'action sans solvant des dérivés gem. dihalogénés **2** sur l'anthrone **3** constitue une méthode générale de préparation des composés **4**. On opère vers 50° en utilisant un excès de diaryl dichloro méthane (20 %). La réaction est terminée lorsque la quantité théorique d'acide chlorhydrique est dégagée (48 h environ). Le produit est facilement purifiable par filtration de sa solution benzénique sur alumine basique.

Diarylméthylène-10 anthrones **4**.

Ar	Rdt %	F°
C_6H_5	47 (*)	210 (**)
p-BrC_6H_4	55	216
p-ClC_6H_4	50	200
o-ClC_6H_4	52	205

(*) Réaction effectuée dans le dioxanne Rdt = 56 %.
(**) (4) F° = 210.

Alcynyl-9 hydroxy-9 diarylméthylène-10 dihydroanthracènes **5**

L'alcynylation des anthrafuchsones **4** conduit aux alcools **5**. La réaction est effectuée dans le tétrahydrofuranne en présence de potasse sèche, elle dure environ 2 h à température ambiante et fournit les alcools attendus avec de bons rendements.

Alcynyl-9 hydroxy-9 diarylméthylène-10 dihydroanthracènes **5**.

n°	Ar	R	Rdt %	F°
a	C_6H_5	H	77	245
b	C_6H_5	CH_3	75	223
c	C_6H_5	C_6H_5	70	260
d	p-ClC_6H_4	C_6H_5	80	188-190
e	p-BrC_6H_4	C_6H_5	85	198-200
f	p-ClC_6H_4	H	90 (*)	—
g	p-ClC_6H_4	CH_3	95 (*)	—
h	p-BrC_6H_4	H	88 (*)	—

(*) Rendements bruts en produits surfondus. Le degré de pureté des composés Vf et Vh a été déterminé par dosage de la fonction acétylénique vraie (6) : 98,5 % pour Vf et 98 % pour Vh.

Transposition anionotropique des alcools **5**.

Ces alcools en milieu acide, se prêtent à une transposition transannulaire qui peut conduire, soit aux alcools acétyléniques **6**, soit aux dérivés carbonylés α-éthyléniques **7**.

Les alcools **6** sont obtenus par dissolution des composés **5** dans le dioxanne renfermant de l'acide sulfurique 18 N (0,5 cm³ pour 10 cm³ de solvant).

La transformation est totale en 10 mn à température ambiante. Les produits formés sont des solides jaunes, fluorescents en solution, sensibles à la chaleur et fortement solvatés par le dioxanne. Une désolvatation thermique n'a pu être effectuée sans décomposition. Ils présentent un point de fusion peu net correspondant plutôt à une désolvatation avec décomposition.

Leur structure a été confirmée par l'étude de leurs spectres infrarouge et ultraviolet. Dans l'infrarouge apparaissent les bandes d'absorption dues aux vibrations O — H, C ≡ C et C ≡ C — H (cas où R = H). Les spectres ultraviolet mettent en évidence le système de bandes caractéristique du noyau anthracénique.

Les composés carbonylés α-éthyléniques **7** se forment dans le même milieu réactionnel, par chauffage au reflux. La fin de la transposition étant appréciée par disparition de la fluorescence. Dans le cas général la réaction dure 30 à 40 mn. Le temps de reflux ne doit pas être prolongé, en particulier lorsque R = H par suite de la facile résinification de l'aldéhyde résultant. Les dérivés **7** sont des solides stables et incolores. Leurs spectres infrarouge montrent les bandes d'absorption, dues aux fonctions carbonyle et éthylénique conjuguées.

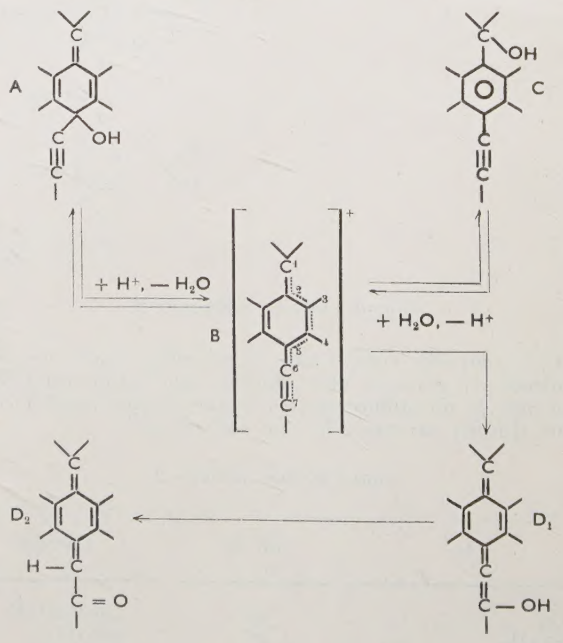
Ar	R	Alcools acétyléniques **6** Rdt % (*)	Carbonylés α-éthyléniques **7**	
			Rdt %	F°
C_6H_5	H	74	40	210
C_6H_5	CH_3	65	70	170
C_6H_5	C_6H_5	62	60	243
p-ClC_6H_4	CH_3	50	76	160
p-ClC_6H_4	C_6H_5	61	—	—

(*) Rendement en produits solvatés.

L'hydroxyle quinolique de la forme A s'élimine facilement en milieu acide pour former le cation résonant B. Celui-ci constitue l'entité intermédiaire des transpositions étudiées. Sa charge se répartit sur l'ensemble du système insaturé, avec certainement une préférence pour le carbone 1, en raison de la stabilisation apportée par la création d'un noyau, aromatique conjugué. Il est ainsi compréhensible que, l'alcool C constitue l'isomère cinétique de la réaction.

La position benzylique de l'hydroxyle de la forme C entraîne une facile réversibilité de formation pour ce composé, qui apparaît alors comme une étape intermédiaire de l'évolution du système.

L'eau du milieu peut également se fixer sur le carbone 7 du cation B pour donner naissance d'une façon irréversible à l'énol D_1, donc à la cétone D_2. Ceci explique l'obtention de l'isomère D_2 comme produit final unique, malgré sa plus faible vitesse de formation.



PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les points de fusion des différents produits obtenus ont été pris au bloc Kofler.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectrographe

Perkin-Elmer 237 à réseau ($\nu cm^{-1} \mp 10\ cm^{-1}$), les spectres ultraviolet sur un appareil Perkin-Elmer 137 UV à partir de solutions dans le chloroforme ($\lambda_{max} \mp 1\ m\mu$).

Diphényl dichloro méthane **2** Ar = C_6H_5.

On porte au reflux vers 145-150° durant 2 h, le mélange de 182 g (1 mole) de benzophénone et de 208,5 g (1 mole) de pentachlorure de phosphore. On chasse l'oxychlorure sous vide puis l'on distille.
Pds = 201,5 g; Rdt = 85 %.
Eb = 150-152° sous 1 mm; 162° sous 16 mm (3).

Analyse $C_{13}H_{10}Cl_2$: Calc. % : Cl (*) 29,6
Tr. : 29,5.

p-chlorophényl phényl dichloro méthane **2**, Ar = *p*-ClC_6H_4.

Mode opératoire identique, avec 216,5 g (1 mole) de *p*-chlorobenzophénone et 208,5 g (1 mole) de pentachlorure de phosphore.
Pds = 257,9 g; Rdt = 95 %. Eb = 161-164° sous 1 mm.

Analyse $C_{13}H_9Cl_3$: Calc. % : Cl (*) 25,9
Tr. : 25,7.

o-chlorophényl phényl dichloro méthane, **2**, Ar = *o*-ClC_6H_4.

Mode opératoire identique, avec 216,5 g (1 mole) d'*o*-chlorobenzophénone et 208,5 g (1 mole) de pentachlorure de phosphore.
Pds = 211,8 g; Rdt = 78 %; Eb = 157-160° sous 1 mm.

Analyse $C_{13}H_9Cl_3$: Calc. % : Cl (*) 25,9
Tr. : 26.

p-bromophényl phényl dichloro méthane **2**, Ar = *p*-BrC_6H_4.

Mode opératoire identique, avec 261 g (1 mole) de *p*-bromobenzophénone et 208,5 g (1 mole) de pentachlorure de phosphore.
Pds = 262,3 g; Rdt = 83 %; Eb = 171-174° sous 1 mm.

Analyse $C_{13}H_9BrCl_2$: Calc. % : Cl (*) 22,2
Tr. : 22,4.

Diphénylméthylène-10 anthrone **4**, Ar = C_6H_5.

a) A une solution bouillante de 19,4 g (0,1 mole) d'anthrone **3** dans 100 cm^3 de dioxanne anhydre, ajouter goutte à goutte 28,4 g (0,12 mole) de diphényl dichloro méthane **2**. Maintenir au reflux 1 h et faire précipiter par addition d'un demi volume d'eau. Essorer le précipité, le laver au méthanol. Purification par filtration de la solution benzénique sur alumine basique puis par dissolution à chaud dans le toluène et précipitation par addition d'essence.
Pds = 20 g; Rdt = 56 %; F = 210°.

b) A 19,4 g (0,1 mole) d'anthrone **3** ajouter 28,4 g (0,12 mole) de diphényl dichloro méthane **2**. On porte à une température d'environ 50°. Au bout de 48 h lorsque l'acide chlorhydrique est dégagé (90 % de la théorie), le produit de réaction est lavé à l'eau puis au méthanol. Purification par filtration de la solution benzénique sur alumine basique puis par dissolution à chaud dans le toluène et précipitation par addition d'essence.
Pds = 16,8 g; Rdt = 47 %; F = 210°; F = 210° (4).

$C_{27}H_{18}O$: λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 362 (10,3).

(p-chlorophényl phényl méthylène)-10 anthrone **4**, Ar = *p*-ClC_6H_4.

Mode opératoire identique à *b*), avec 19,4 g (0,1 mole) d'anthrone **3** et 32,5 g (0,12 mole) de *p*-chlorophényl phényl dichloro méthane **2**.
Pds = 19,6 g; Rdt = 50 %; F = 200°.

(*) Le chlore de la fonction gem.dihalogénée a été minéralisé par la potasse 3 N dans le diéthylène-glycol; l'halogène ainsi libéré, dosé potentiométriquement par le nitrate d'argent. Cette méthode n'affecte pas les halogènes portés par le noyau Aryl-temps d'ébullition 5 mn.

Analyse $C_{27}H_{17}ClO$:
Calc. % : C 82,54 H 4,33 O 4,07
Tr. : 82,24 4,15 4,16.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 357 (10).

(o-chlorophényl phényl méthylène)-10 anthrone **4**, Ar = *o*-ClC_6H_4.

Mode opératoire identique à *b*), avec 19,4 g (0,1 mole) d'anthrone **3** et 32,5 g (0,12 mole) d'*o*-chlorophényl phényl dichloro méthane **2**.
Pds = 20,4 g; Rdt = 52 %; F = 205°.

Analyse $C_{27}H_{17}ClO$:
Calc. % : C 82,54 H 4,33 Cl 9,04 O 4,07
Tr. : 82,65 4,44 9,20 4,20.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 360 (12,3).

(p-bromophényl phényl méthylène)-10 anthrone **4**, Ar = *p*-BrC_6H_4.

Mode opératoire identique à *b*), avec 19,4 g (0,1 mole) d'anthrone **3** et 37,9 g (0,12 mole) de *p*-bromophényl phényl dichloro méthane **2**.
Pds = 24 g; Rdt = 55 %; F = 216°.

Analyse $C_{27}H_{17}BrO$:
Calc. % : C 74,14 H 3,89 O 3,66
Tr. : 74,40 4,03 4,06.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) : 361 (10,4).

Ethynyl-9, hydroxy-9, diphénylméthylène-10 dihydroanthracène **5** *a* Ar = C_6H_5, R = H.

A 8,95 g (0,025 mole) d'anthrafuchsone **4** dans 50 cm^3 de tétra hydrofuranne anhydre saturé par l'acétylène vers 0°, on ajoute 5,6 g (0,1 mole) de potasse sèche. Le mélange est agité 1 h à température ambiante sous léger courant d'acétylène. On hydrolyse à la glace et au chlorure d'ammonium, extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther.
Purification par dissolution à chaud dans le toluène et précipitation par addition d'essence.
Pds = 7,4 g; Rdt = 77 %; F = 245°.

Analyse $C_{29}H_{20}O$:
Calc. % : C 90,59 H 5,24 O 4,16
Tr. : 90,66 5,26 4,19.

$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} : 2 125, $\nu_{\equiv CH}$ cm^{-1} = 3 300, ν_{OH} cm^{-1} = 3 500.

Ethynyl-9 hydroxy-9 (p-chlorophényl phényl méthylène)-10 dihydroanthracène, **5** *f*, Ar = *p*-ClC_6H_4, R = H.

Mode opératoire identique, avec 9,8 g (0,025 mole) de (*p*-chlorophényl phényl méthylène)-10 anthrone **4**. Produit surfondu.
Pds = 9,5 g; Rdt brut = 90 %.
$C_{29}H_{19}ClO$. Pureté par dosage d'acétylénique : 98,5 % (6).
$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} : 2 125, $\nu_{\equiv C-H}$ cm^{-1} : 3 300, ν_{OH} cm^{-1} : 3 480.

Ethynyl-9 hydroxy-9 (p-bromophényl phényl méthylène)-10 dihydroanthracène **5** *h*, Ar = *p*-BrC_6H_4, R = H.

Mode opératoire identique, avec 10,9 g (0,025 mole) de (*p*-bromophényl phényl méthylène)-10 anthrone. Produit surfondu.
Pds = 10,2 g; Rdt brut = 88 %.
$C_{29}H_{19}BrO$:
Pureté par dosage d'acétylénique : 98 % (6).
$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} = 2 125, $\nu_{\equiv C-H}$ cm^{-1} = 3 275, ν_{OH} cm^{-1} = 3 460.

Phényléthynyl-9 hydroxy-9 diphénylméthylène-10 dihydroanthracène **5** *c* Ar = C_6H_5, R = C_6H_5.

A un mélange refroidi vers 0° de 1,1 cm^3 (0,01 mole) de phénylacétylène et de 3,58 g (0,01 mole) d'anthrafuchsone **4** dans 20 cm^3 de tétrahydrofuranne anhydre, on ajoute 2,5 g (0,04 mole) de

potasse sèche. Après 1 h d'agitation à température ambiante, on hydrolyse à la glace et au chlorure d'ammonium, extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse l'éther.

Purification par dissolution à chaud dans le toluène, et précipitation par l'essence.

Pds = 3,1 g; Rdt = 70 %; F = 260°.

Analyse $C_{35}H_{24}O$: Calc. % : C 91,30 H 5,21
Tr. : 91,23 5,11.

$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} = 2 225, ν_{OH} cm^{-1} = 3 410.

Phényléthynyl-9 hydroxy-9 (p-chlorophényl phényl méthylène)-10 dihydroanthracène **5** *d*, Ar = *p*-ClC_6H_4, R = C_6H_5.

Mode opératoire identique, avec 1,1 cm^3 (0,01 mole) de phénylacétylène et 3,92 g (0,01 mole) de (*p*-chlorophényl phényl méthylène)-10 anthrone **4**.

Pds = 4 g; Rdt = 80 % F = 188-190°.

Analyse $C_{35}H_{23}ClO$:

Calc. % : C 84,93 H 4,65 Cl 7,19 O 3,23
Tr. : 85,06 4,53 7,25 3,48.

$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} = 2 200, ν_{OH} cm^{-1} = 3 400.

Phényléthynyl-9 hydroxy-9 (p-bromophényl phényl méthylène)-10 dihydroanthracène **5** *e*, Ar = *p*-BrC_6H_4, R = C_6H_5.

Mode opératoire identique, avec 1,1 cm^3 (0,01 mole) de phénylacétylène et 4,37 g (0,01 mole) de (*p*-bromophényl phényl méthylène)-10 anthrone **4**.

Pds = 4,6 g; Rdt = 85 %; F = 198-200°.

Analyse $C_{35}H_{23}BrO$:

Calc. % : C 77,92 H 4,26 Br 14,84 O 2,96
Tr. : 78,00 4,11 14,98 3,02.
$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} = 2 210, ν_{OH} cm^{-1} = 3 410.

Propynyl-9 hydroxy-9 diphénylméthylène-10 dihydroanthracène **5** *b*.

Ar = C_6H_5 R = CH_3.

A 8,95 g (0,025 mole) d'anthrafuchsone **4** dans 50 cm^3 de tétrahydrofuranne anhydre saturé de propyne vers 0°, on ajoute 5,6 g (0,1 mole) de potasse sèche. Le mélange est agité 1 h à température ambiante. On hydrolyse à la glace et au chlorure d'ammonium, extrait à l'éther, sèche sur sulfate de sodium et chasse à l'éther.

Purification par dissolution à chaud dans le toluène et précipitation par addition d'essence.

Pds = 7,5 g; Rdt = 75 %; F = 223°.

Analyse $C_{30}H_{22}O$:

Calc. % : C 90,46 H 5,52 O 4,01
Tr. : 90,60 5,59 4,15.

$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} = 2 200; ν_{OH} cm^{-1} = 3 400.

Propynyl-9 hydroxy-9 (p-chlorophényl phényl méthylène)-10 dihydroanthracène **5** *g* Ar = *p*-ClC_6H_4, R = CH_3.

Mode opératoire identique, avec 9,8 g (0,025 mole) de (*p*-chlorophényl phényl méthylène)-10 anthrone **4**. Produit surfondu.

Pds = 9,7 g; Rdt brut = 95 %.

Analyse $C_{30}H_{21}ClO$:

Calc. % : C 83,24 H 4,85 O 3,69
Tr. : 83,87 4,50 3,20.

$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} = 2 225; ν_{OH} cm^{-1} = 3 400.

(Hydroxy diphényl méthyl)-9 éthynyl-10 anthracène **6**,

Ar = C_6H_5, R = H.

A 0,76 g (0,002 mole) d'alcool **5** *a* dans 10 cm^3 de dioxanne on ajoute à température ambiante et en agitant 0,5 cm^3 d'acide sulfurique 18 N. Il s'en suit une rapide dissolution. Au bout de 10 mn le produit est précipité par addition lente d'un demi volume d'eau. Il est ensuite essoré, lavé à l'eau et séché à l'air. Cet alcool sensible à la chaleur est purifié par dissolution à froid dans le dioxanne et précipitation par addition d'eau. Produit solvaté (1/2 mole de dioxanne par mole).

Pds = 0,63 g; Rdt = 74 %, F inst. désolvat. = 154°.

Analyse $C_{29}H_{20}O$, 1/2 $C_4H_8O_2$:

Calc. % : C 86,92 H 5,63 O 7,47
Tr. : 86,99 5,75 7,49.

Pureté par dosage d'acétylénique : 99,1 % (6).
λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) = 269 (90), 373 (8,7), 393 (15,1), 417 (15,1).
$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} = 2 100, $\nu_{C\equiv C-H}$ cm^{-1} = 3 300, ν_{OH} cm^{-1} = 3 400.

(Hydroxy diphényl méthyl)-9 phényléthynyl-10 anthracène **6**.

Ar = C_6H_5, R = C_6H_5.

Mode opératoire identique, avec 0,92 g (0,002 mole) d'alcool **5** *c*. Purification par dissolution à froid dans le dioxanne et précipitation par addition d'eau. Produit solvaté (1,5 moles de dioxanne par mole).

Pds = 0,73 g; Rdt = 62 %; F inst. désolvat. = 140°.

Analyse $C_{35}H_{24}O$, 3/2 $C_4H_8O_2$:

Calc. % : C 83,11 H 6,08 O 10,86
Tr. : 82,82 6,48 10,88.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) = 272 (23), 303 (8,3), 411 (5,2), 434 (5,1).
$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} = 2 175, ν_{OH} cm^{-1} = 3 375.

(Hydroxy diphényl méthyl)-9 propynyl-10 anthracène **6**,

Ar = C_6H_5, R = CH_3.

Mode opératoire identique, avec 0,80 g (0,002 mole) d'alcool **5** *b*. Purification par dissolution à froid dans le dioxanne et précipitation par addition d'eau. Produit solvaté (1 mole de dioxanne par mole).

Pds = 0,64 g; Rdt = 65 %; F inst. désolvat. = 132°.

Analyse $C_{39}H_{22}O$, $C_4H_8O_2$:

Calc. % : C 83,93 H 6,22 O 9,87
Tr. : 83,62 6,40 10,09.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) = 270 (54,7), 375 (6,2), 395 (10,3), 419 (10,7).
$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} = 2 200, ν_{OH} cm^{-1} = 3 350.

(Hydroxy p-chlorophényl phényl méthyl)-9 propynyl-10 anthracène **6**.

Ar = *p*-ClC_6H_4, R = CH_3.

Mode opératoire identique, avec 0,87 g (0,002 mole) d'alcool **5** *g*. Purification par dissolution à froid dans le dioxanne et précipitation par addition d'eau. Produit solvaté (1 mole de dioxanne par mole).

Pds = 0,52 g; Rdt = 50 %; F inst. désolvat. = 139°.

Analyse $C_{30}H_{21}ClO$, $C_4H_8O_2$:

Calc. % : C 78,36 H 5,60 O 9,21
Tr. : 78,38 5,80 9,44.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) = 270 (61,9), 377 (14,2), 397 (24,1), 421 (25,6).
$\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} = 2 200, ν_{OH} cm^{-1} = 3 450.

(Hydroxy p-chlorophényl phényl méthyl)-9 phényléthynyl-10 anthracène **6**. Ar = *p*-ClC_6H_4, R = C_6H_5.

Mode opératoire identique, avec 0,99 g (0,002 mole) d'alcool **5** *d*. Purification par dissolution à froid dans le dioxanne et précipitation par addition d'eau. Produit solvaté (1,5 moles de dioxanne par mole).

Pds = 0,77 g; Rdt = 61 %; F inst. désolvat. = 124°.

Analyse $C_{35}H_{23}ClO$, 3/2 $C_4H_8O_2$:

Calc. % : C 78,49 H 5,63 O 10,21
Tr. : 78,14 5,64 10,54.

λ_{max} mμ ($\varepsilon.10^{-3}$) = 271 (64), 303 (18,3), 410 (14,6), 434 (16,5). $\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 2 180, ν_{OH} cm^{-1} = 3 450.

Phénacylidène-9 diphénylméthylène-10 dihydroanthracène **7**, Ar = C_6H_5, R = C_6H_5.

a) A 0,92 g (0,002 mole) d'alcool **5** *e* dans 10 cm^3 de dioxanne on ajoute 0,5 cm^3 d'acide sulfurique 18 N. On porte au reflux environ 30 mn. Par addition d'un demi volume d'eau le produit précipite, on essore, lave à l'eau et sèche. Purification par dissolution à chaud dans le chloroforme et précipitation par addition de méthanol.
Pds = 0,70 g; Rdt = 76 %; F = 243°.

Analyse $C_{35}H_{24}O$:

Calc. % :	C 91,30	H 5,22	O 3,49	
Tr. :	91,23	5,22	3,46.	

$\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 1 600, $\nu_{C=O}$ cm^{-1} = 1 650.

b) Mode opératoire, identique avec 0,92 g (0,002 mole) d'alcool acétylénique **6**.
Pds = 0,61 g; Rdt = 66 %; F = 243°.

Formylméthylène-9 diphénylméthylène-10 dihydroanthracène **7** Ar = C_6H_5, R = H.

Mode opératoire identique, avec 0,76 g (0,002 mole) d'alcool **5** *a*. Purification par dissolution à chaud dans l'éthanol et précipitation par addition d'eau.
Pds = 0,30 g; Rdt = 40 %; F = 210°.

Analyse $C_{29}H_{20}O$:

Calc. % :	C 90,59	H 5,24	O 4,16	
Tr. :	90,03	5,40	4,33.	

$\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 1 590, $\nu_{C=O}$ cm^{-1} = 1 640.

Acétylméthylène-9 diphénylméthylène-10 dihydroanthracène **7** Ar = C_6H_5, R = CH_3.

Mode opératoire identique, avec 0,80 g (0,002 mole) d'alcool **5** *b*. Purification par dissolution à chaud dans l'éthanol et précipitation par addition d'eau.
Pds = 0,56 g; Rdt = 70 %; F = 170.°

Analyse $C_{30}H_{22}O$:

Calc. % :	C 90,46	H 5,52	O 4,01	
Tr. :	90,45	5,51	3,97.	

$\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 1 580, $\nu_{C=O}$ cm^{-1} = 1 650.

Acétylméthylène-9 (p-chlorophényl phényl méthylène)-10 dihydroanthracène **7**, Ar = *p*-ClC_6H_4, R = CH_3

Mode opératoire identique, avec 0,87 g (0,002 mole) d'alcool **5** *g*. Purification par dissolution à chaud dans l'éthanol et précipitation par addition d'eau.
Pds = 0,66 g; Rdt = 76 %; F = 160°.

Analyse $C_{30}H_{21}ClO$:

Calc. % :	C 83,24	H 4,85	O 3,69	Cl 8,20
Tr. :	83,21	4,79	3,60	8,27.

$\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 1 600, $\nu_{C=O}$ cm^{-1} = 1 640.

Bibliographie.

(1) G. Rio, *Ann. Chim.*, 1954, **9**, 182.
(2) R. Brisson, *Ann. Chim.*, 1952, **7**, 311.
(3) Staudinger, Anthes et Pfenninger, *Ber.*, 1916, **49**, 1941.
(4) Padova, *Ann. Chim.*, 1910, **19**, 386.
(5) Jesse H. Day, *Chem. Rev.*, 1963, **63**, 65.
(6) S. Prevost, W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *Bull. Soc. chim.*, 1960, p. 1742.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 3e trimestre 1965.
Masson et Cie éditeurs, Paris.

Imprimé en France.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544322_0026

Extrait du *Bulletin de la Société Chimique de France*, 1966, n° 6, p. 1999.

N° 331. — Contribution à l'étude des cumulènes-quinones et des dicumulènes dihydro-9,10 anthracéniques,

par Jean-Claude Cognacq et Wladyslaw Chodkiewicz.

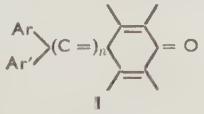
(Laboratoire de Recherches de Chimie organique, de l'E.N.S.C.P., 11, rue Pierre-Curie, Paris, 5e.)

(*Manuscrit reçu le* 16.2.66.)

La préparation d'une série de cumulènes-quinones **1** est décrite. Synthèse magnésienne à partir de l'anthraquinone et déshydratation des monoquinols éthyléniques intermédiaires pour $n = 2$.

L'éthynyl-10 hydroxy-10 anthrone **3** est transformée en diols : monoacétyléniques (condensation des cétones aromatiques), diacétyléniques (réaction Cadiot-Chodkiewicz), qui par réduction conduisent aux triènes $n = 3$ ou aux pentaènes $n = 5$. Les additions nucléophiles sur le groupement carbonyle des composés **1** sont étudiées (hydrure double, magnésiens, lithiens, alcynures alcalins). La synthèse des dicumulènes **13** est décrite.

La préparation des cumulènes-quinones du type



1

et l'action des réactifs nucléophiles sur de tels systèmes sont encore peu étudiées.

Les quelques composés dont la synthèse est décrite dans la littérature contiennent un nombre impair de doubles liaisons $n = 1$ (1), $n = 3$ (2, 3, 4). Dans un précédent travail (5) nous avons donné une méthode de préparation des anthrafuchsones ($n = 1$) et de leurs dérivés d'alcynylation.

Préparation des cumulènes-quinones 1.

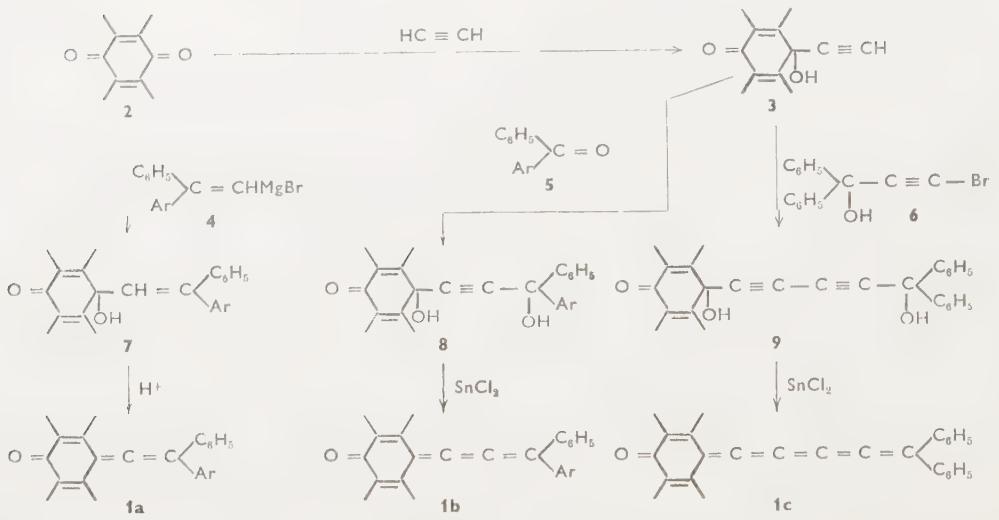
Les (aryl phényl éthénylidène)-10 anthrones **1** *a* sont obtenues par déshydratation (acide sulfurique en milieu acétique) des (aryl-1 phényl-1 éthényl)-10 hydroxy-10 anthrones **7**, ces alcools éthyléniques **7** étant atteints par monocondensation de bromures d'aryl phényl éthénylmagnésium **4** sur l'anthraquinone.

Les (aryl phényl propadiénylidène)-10 anthrones **1** *b* sont préparées par réduction des glycols **8** au moyen du chlorure stanneux en présence de chlorure d'acétyle, les diols **8** étant synthétisés par condensation dans le tétrahydrofuranne en présence de potasse sèche, de diverses aryl phényl cétones **5** sur l'éthynyl-10 hydroxy-10 anthrone **3** (2, 6).

Les glycols **8** ne sont pas toujours obtenus à l'état cristallisé, mais ces produits surfondus peuvent être directement transformés en cumulènes-quinones **1** *b* correspondants .

Le diol **8** ($Ar = C_6H_5$) a été préparé par monocondensation du diphényl-3,3 hydroxy-3 propyne-2 sur l'anthraquinone (tétrahydrofuranne, amidure de potassium) (2).

Le glycol diacétylénique **9** est obtenu par action du bromo-1 diphényl-3,3 propyne-2 ol-3 **6** sur l'éthynyl-10 hydroxy-10 anthrone **3**, suivant la méthode de Cadiot-Chodkiewicz (7). La réduction de ce diol au moyen du chlorure stanneux conduit au pentaène **1** *c*, produit instable pouvant être conservé quelques heures à 0° dans le tétrahydrofuranne, sa formation a été mise en évidence par spectrographie dans l'ultraviolet.



Les cumulènes-quinones obtenus sont des solides stables, incolores pour $n = 2$, rouges pour $n = 3$. Dans le cas où $n = 5$ la solution est rouge violacée.

n	Alcools intermédiaires				Cumulènes-quinones		
	n°	Ar	Rdt %	F°	n°	Rdt %	F°
2	**7**	C_6H_5	36	221	**1***a*	95	220
2	**7**	p-$CH_3C_6H_4$	30	218	**1***a*	80	225
3	**8**	p-ClC_6H_4	35	177	**1***b*	45	220
3	**8**	p-$CH_3OC_6H_4$	56	136	**1***b*	produit impur	
3	**8**	p-BrC_6H_4	produit		**1***b*	40 (*)	228
3	**8**	o-ClC_6H_4	surfondu		**1***b*	23 (*)	164
3	**8**	C_6H_5	82	198	**1***b*	93	242, 226 (4)
5	**9**	C_6H_5	67	251	**1***c*	produit instable	

(*) Rendements calculés par rapport à l'alcool acétylénique vrai **3** de départ.

Additions nucléophiles sur les cumulènes-quinones 1.

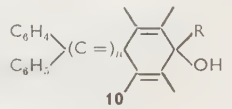
La réactivité du groupement carbonyle des composés **1** vis-à-vis des réactifs nucléophiles (tétrahydruro aluminate de lithium, magnésiens, lithiens, alcynures alcalins) diminue rapidement lorsque le nombre n de doubles liaisons augmente.

Pour $n = 3$, nous n'avons pu obtenir, jusqu'à présent, de résultats positifs d'addition avec les réactifs nucléophiles précédemment cités.

Le tétrahydruro aluminate de lithium réduit les cumulènes-quinones **1** ($n = 1$ et 2) au niveau du groupement carbonyle pour fournir les alcools secondaires **10** correspondants (R = H). La réaction est conduite dans le mélange éther-tétrahydrofuranne à température ambiante. Le rendement en alcool **10** est supérieur lorsque $n = 1$.

D'après Nakaniski (8) l'action des magnésiens sur les anthrafuchsones ($n = 1$) conduirait à une addition transannulaire, alors que Bergmann (9) conclut à une attaque au niveau du groupement carbonyle lors de l'action du bromure de phénylmagnésium sur l'anthrafuchsone.

Nos expériences confirment les résultats de Bergmann. En effet, l'addition d'une solution éthérée de bromure de phénylmagnésium sur les cumulènes-quinones **1** ($n = 1$ ou 2) dans le tétrahydrofuranne, fournit des composés ne présentant pas de caractère anthracénique : absence du système de bandes caractéristiques dans l'ultraviolet, non fluorescence en solution. Comme de plus ces alcools sont identiques à ceux résultant de l'addition du phényl-lithium, nous leur avons attribué la structure **10** (R = C_6H_5).



On observe également une addition au niveau du groupement carbonyle lors de l'action du bromure d'éthylmagnésium sur les cumulènes-quinones **1** ($n = 1$ et 2).

Remarquons que le nombre n de doubles liaisons ne semble pas influer sur le rendement en alcools **10** correspondants.

L'acétylène, le propyne, le phénylacétylène se condensent facilement sur les anthrafuchsones ($n = 1$) (5). Dans les mêmes conditions expérimentales (tétrahydrofuranne, potasse sèche) seul le phénylacétylène nous a donné un résultat positif d'alcynylation des (aryl phényl éthénylidène)-10 anthrones **1***a*. Malgré plusieurs essais dans différents solvants (tétrahydrofuranne, N-méthyl pyrrolidone, diméthyl sulfoxyde) avec divers agents de condensation (potasse, amidure de sodium et de potassium) il n'a pas encore été possible de condenser les autres alcynes sur les cumulènes-quinones **1***a*. Le remplacement du tétrahydrofuranne par la N-méthyl pyrrolidone permet d'augmenter de 33 à 64 % le rendement en produit de condensation **10** ($n = 2$) du phénylacétylène.

Alcoyl-9 hydroxy-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracènes **10**.

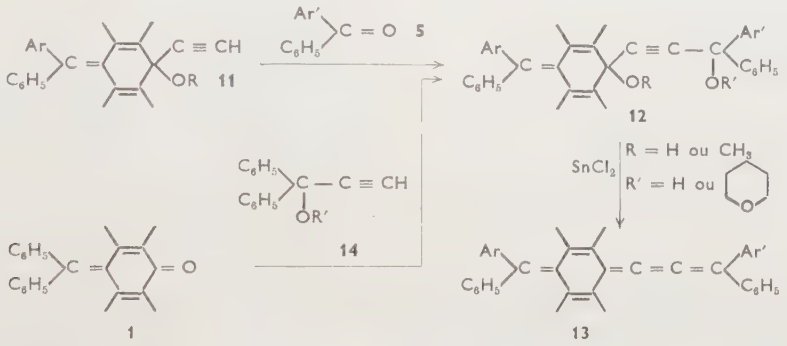
n°	n	R	Agent de condensation	Rdt %	F°
10*a*	1	H	$AlLiH_4$	80	195
10*b*	2	H	$AlLiH_4$	60	280
10*c*	1	C_6H_5	Magnésien	80	225, 221 (9)
10*c*	1	C_6H_5	Lithien	78	225
10*d*	2	C_6H_5	Magnésien	91	301
10*d*	2	C_6H_5	Lithien	86	301
10*e*	1	C_2H_5	Magnésien	51	209
10*f*	2	C_2H_5	Magnésien	37	211
10*g*	2	$C_6H_5-C\equiv C$	KOH	64	229

Préparation des dicumulènes 13.

En prenant comme point de départ les dérivés **11** (5) d'éthynylation des anthrafuchsones (R = H) il est possible d'atteindre une nouvelle classe encore peu étudiée de dicumulènes **13** (10, 11).

Ces (aryl phényl propadiènylidène)-9 (Aryl phényl méthylène)-10 dihydro-9,10 anthracènes **13** sont obtenus par réduction des glycols acétyléniques **12** (R = R′ = H), au moyen du chlorure stanneux en présence de chlorure d'acétyle, ces diols **12** étant préparés par condensation, dans le tétrahydrofuranne en présence de potasse sèche, de diverses arylphénylcétones **5** sur les éthynyl-9 hydroxy-9 (aryl phényl méthylène)-10 dihydro-9,10 anthracènes **11** (R = H).

Les glycols acétyléniques **12** (R = R′ = H) n'ont pu être obtenus, à l'état cristallisé, mais ces produits surfondus peuvent être transformés directement en dicumulènes **13** correspondants.



Le dicumulène **13** (Ar = Ar′ = C_6H_5) a été synthétisé (10), (11) en appliquant la même méthode de réduction, soit au (diphényl-1,1 propyne-2 ol-1) yl-3] -9 méthoxy-9 diphénylméthylène - 10 dihydro - 9,10 anthracène **12** (R = CH_3, R′ = H) préparé par condensation de la benzophénone sur l'éther acétylénique vrai **11** (R = CH_3), soit au [(diphényl-1,1 pyrannyloxy-1 propyne-2) yl-3]-9 hydroxy-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène **12** (R = H, R′ =) obtenu par condensation du diphényl-1,1 pyrannyloxy-1 propyne-2 **14** (R′ =) sur l'anthrafuchsone.

Les cumulènes **13** obtenus sont des solides stables de coloration rouge intense.

(Aryl phényl propadiènylidène)-9 (aryl phényl méthylène)-10 dihydro-9,10 anthracènes **13**.

n°	Ar	Ar′	Rdt %	F° (dec)
13*a*	C_6H_5	*p*-ClC_6H_4	35+	298
13*b*	C_6H_5	*p*-BrC_6H_4	30+	307
13*c*	*p*-BrC_6H_4	C_6H_5	27+	270
13*d*	*p*-BrC_6H_4	*p*-ClC_6H_4	21+	285
13*e*	*p*-ClC_6H_4	C_6H_5	20+	262
13*f*	C_6H_5	C_6H_5	85 et 90	310 (10, 11)

(+) Rendements calculés par rapport aux alcools acétyléniques vrais **11** (R = H) de départ.

PARTIE EXPÉRIMENTALE.

Les points de fusion des différents produits obtenus ont été pris au bloc Kofler F < 260° et au bloc maquenne à feuille d'or F > 260°.

Les spectres infrarouge ont été enregistrés sur un spectrographe Perkin-Elmer 237 à réseau ($\nu cm^{-1} \pm 10\ cm^{-1}$), les spectres ultraviolet sur un appareil Perkin-Elmer 137 UV à partir de solutions dans le chloroforme ($\lambda_{max} \pm 1\ m\mu$).

(Diphényl-2,2 éthényl)-10 hydroxy-10 anthrone **7**
Ar = C_6H_5.

A 20,8 g (0,1 mole) d'anthraquinone en suspension dans 50 cm^3 de tétrahydrofuranne anhydre, on ajoute goutte à goutte 0,2 mole d'une solution normale de bromure de (diphényl-2,2 éthényl)-magnésium **4** dans l'éther.

L'effet thermique passé, on laisse sous agitation 2 h à température ambiante. Hydrolyser à la glace et au chlorure d'ammonium, essorer l'anthraquinone non transformée, laver à l'éther et au tétrahydrofuranne, décanter, réextraire à l'éther, sécher sur sulfate de sodium et chasser l'éther. La masse solide obtenue est reprise par 60 cm^3 de benzène, puis essorée.

Purification par cristallisation dans le toluène.

Pds = 14 g; Rdt = 36 %; F = 221°.

Analyse $C_{28}H_{20}O_2$: Calc. % : C 86,60 H 5,16 O 8,24
Tr. : 86,40 5,21 8,33.

$\nu_{OH}\ cm^{-1}$ = 3 450; $\nu_{C=O}\ cm^{-1}$ = 1 675; $\nu_{C=C}\ cm^{-1}$ = 1 600.

(p-tolyl-2 phényl-2 éthényl)-10 hydroxy-10 anthrone **7**.
Ar = *p*-CH_3 — C_6H_4.

Mode opératoire identique, avec 20,8 g (0,1 mole) d'anthraquinone et 0,2 mole d'une solution normale de bromure de (*p*-tolyl-2 phényl-2 éthényl)-magnésium **4** dans le tétrahydrofuranne.

Pds = 12,1 g; Rdt = 30 %; F = 218°.

Analyse $C_{29}H_{22}O_2$: Calc. % : C 86,57 H 5,47 O 7,95
Tr. : 86,53 5,61 8,22.

$\nu_{OH}\ cm^{-1}$ = 3 420; $\nu_{C=O}\ cm^{-1}$ = 1 650; $\nu_{C=C}\ cm^{-1}$ = 1 600.

(Diphényl éthénylidène)-10 anthrone **1***a*
Ar = C_6H_5.

A 3,9 g (0,01 mole) d'alcool **7** (Ar = C_6H_5) dans 10 cm^3 d'acide acétique on ajoute 0,5 cm^3 d'acide sulfurique 36 N. Porter à l'ébullition 10 mn, ajouter à froid un volume d'eau; le produit précipite, essorer; laver à l'eau puis au méthanol et sécher.

Purification par cristallisation dans le toluène.

Pds = 3,15 g; Rdt = 85 %; F = 220°.

Analyse $C_{28}H_{18}O$: Calc. % : C 90,81 H 4,86 O 4,33
Tr. : 90,92 4,99 4,27.

$\lambda_{max}\ m\mu\ (\varepsilon.10^{-3})$: 275 (17,8), 305 (7,5).

(p-tolyl phényl éthénylidène)-10 anthrone **1***a*
Ar = *p*-CH_3 — C_6H_4.

Mode opératoire identique, avec 4 g (0,01 mole) d'alcool **7** (Ar = *p*-CH_3 - C_6H_4).
Pds = 3,1 g; Rdt = 80 %; F = 225°

Analyse $C_{29}H_{20}O$: Calc. % : C 90,63 H 5,20 O 4,16
Tr. : 90,44 5,21 4,19.

λ_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 273 (20,7), 305 (10,2).

(p-chlorophényl phényl propadiénylidène)-10 anthrone **1***b*.
Ar = *p*-Cl — C_6H_4.

a) [*(p-chlorophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1) yl-3*]-*10 hydroxy-10 anthrone* **8** Ar = *p*-Cl — C_6H_4.
A 0,24 g (0,001 mole) de monoquinol acétylénique vrai **3** dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre on ajoute 0,22 g (0,004 mole) de potasse sèche. Puis on additionne goutte à goutte 0,22 g (0,001 mole) de *p*-chlorobenzophénone dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre. Laisser sous agitation 1 h à température ambiante, hydrolyser à la glace, extraire à l'éther, sécher sur sulfate de sodium et chasser l'éther.
Purification par dissolution à chaud dans le chloroforme et précipitation par addition d'alcool.
Pds = 0,16 g; Rdt = 35 %; F = 177°.

Analyse $C_{29}H_{19}ClO_3$:
Calc. % : C 77,24 H 4,21 Cl 7,78 O 10,65
Tr. : 76,99 4,53 7,78 10,55.

ν_{OH} cm^{-1} = 3 400; $\nu_{C=O}$ cm^{-1} = 1 650.

b) *Réduction :*
A 0,45 g (0,001 mole) de glycol précédent dans 10 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre, on ajoute 0,21 g de chlorure stanneux sec. Puis vers 10° on additionne goutte à goutte un léger excès (0,08 g) de chlorure d'acétyle. L'effet thermique passé, on laisse 15 mn sous agitation à température ambiante.
Par addition d'un volume du mélange eau-méthanol (1 : 1) le produit précipite, on essore, lave à l'eau et sèche. Purification par chromatographie sur alumine basique (élution au benzène) puis par dissolution à chaud dans le toluène et précipitation par addition d'éther de pétrole.
Pds = 0,19 g; Rdt = 45 %; F = 220°.

Analyse $C_{29}H_{17}ClO$: Calc. % : C 83,55 H 4,08 O 3,84
Tr. : 83,59 4,30 3,85.

ν_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 258 (45,5), 288 (19), 332 (7,8), 497 (28,6).

(p-méthoxyphényl phényl propadiénylidène)-10 anthrone **1***b*.
Ar = *p*-CH_3O — C_6H_4.

a) [*(p-méthoxyphényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1) yl-3*]-*10 hydroxy-10 anthrone* **8** Ar = *p*-CH_3O — C_6H_4.
Mode opératoire identique, avec 0,24 g (0,001 mole) de monoquinol acétylénique vrai **3** et 0,21 g (0,001 mole) de *p*-méthoxybenzophénone.
Pds = 0,25 g; Rdt = 56 %; F = 136°.

Analyse $C_{30}H_{22}O_4$: Calc. % : C 80,72 H 4,88 O 14,35
Tr. : 80,46 5,03 14,30.

ν_{OH} cm^{-1} = 3 420; $\nu_{C=O}$ cm^{-1} = 1 650.

b) *Réduction :*
Mode opératoire identique, avec 0,43 g (0,001 mole) de glycol précédent. Le produit de réduction ne présente pas un degré de pureté suffisant.

(p-bromophényl phényl propadiénylidène)-10 anthrone **1***b*.
Ar = *p*-Br — C_6H_4.

a) [*(p-bromophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1) yl-3*]-*10 hydroxy-10 anthrone* **8** Ar = *p*-Br — C_6H_4.
Mode opératoire identique, avec 0,24 g (0,001 mole) de monoquinol acétylénique vrai **3** et 0,26 g (0,001 mole) de *p*-bromobenzophénone. Produit surfondu.

b) *Réduction :*
Mode opératoire identique, avec 0,5 g de glycol surfondu précédent.
Pds = 0,18 g; Rdt (*) = 40 %; F = 228°.

Analyse $C_{29}H_{17}BrO$: Calc. % : C 75,48 H 3,68 O 3,47
Tr. : 75,50 3,73 3,64.

ν_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 258 (38,7), 292 (15,8), 499 (26,4).

(o-chlorophényl phényl propadiénylidène)-10 anthrone **1***b*.
Ar = *o*-Cl — C_6H_4.

a) [*(o-chlorophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1) yl-3*]-*10 hydroxy-10 anthrone* **8** Ar = *o*-Cl — C_6H_4.
Mode opératoire identique, avec 0,24 g (0,001 mole) de monoquinol acétylénique vrai **3** et 0,22 g (0,001 mole) d'*o*-chlorobenzophénone. Produit surfondu.

b) *Réduction :*
Mode opératoire identique, en partant de 0,45 g de glycol surfondu précédent.
Pds = 0,10 g; Rdt (*) = 23 %; F = 164°.

Analyse $C_{29}H_{17}ClO$:
Calc. % : C 83,55 H 4,08 O 3,84 Cl 8,52
Tr. : 83,49 4,31 4,09 8,48.

ν_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 256 (44,6), 277 (14,1), 331 (7,2), 481 (44,5).

(Diphényl propadiénylidène)-10 anthrone **1***b* Ar = C_6H_5.

a) [*(Diphényl-1,1 propyne-2 ol-1) yl-3*]-10 *hydroxy-10 anthrone* **8** Ar = C_6H_5.
A environ 5,6 g (0,1 mole) d'amidure de potassium dans 50 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre ajouter à 0° 10,4 g (0,05 mole) de diphényl propynol et 10,4 g (0,05 mole) d'anthraquinone. Après 2 h d'agitation à température ambiante on hydrolyse à la glace et au chlorure d'ammonium. L'anthraquinone n'ayant pas réagi est essorée et lavée au tétrahydrofuranne. Le solide obtenu après évaporation de la solution organique est recristallisé dans le toluène.
Pds = 17 g; Rdt = 82 %; F = 198°.

Analyse $C_{29}H_{20}O_3$: Calc. % : C 83,65 H 4,81
Tr. : 83,79 4,82.

b) *Réduction :*
Mode opératoire identique avec 4,16 g (0,01 mole) du glycol précédent.
Pds = 2,9 g; Rdt = 76 %; F = 242°, 226° (4).

Analyse $C_{29}H_{18}O$: Calc. % : C 91,09 H 4,71
Tr. : 90,88 4,82.

ν_{max} mμ (ε.10^{-3}) : 258 (32), 288 (13), 496 (30).

[*(diphényl-1,1 pentadiyne-2,4 ol-1) yl-5*]-*10 hydroxy-10 anthrone* **9**.
Ar = C_6H_5.

A 0,48 g (0,002 mole) d'alcool acétylénique **3** dissous dans le mélange de 3 cm³ d'éthanol et 3 cm³ de tétrahydrofuranne, on ajoute 0,56 cm³ d'éthylamine en solution aqueuse à 33 % et environ 20 mg de chlorure cuivreux. Puis on additionne du chlorhydrate d'hydroxylamine jusqu'à disparition de la coloration bleue.
On ajoute ensuite goutte à goutte 0,58 g (0,002 mole) de bromodiphénylpropynol **6** dissous dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne. L'effet thermique passé on laisse sous agitation 30 mn à température ambiante et l'on ajoute environ 100 mg de cyanure de sodium.

(*) Rendements calculés par rapport à l'acétylénique vrai **3** de départ.

Précipiter le produit par addition d'eau, essorer, laver à l'eau et sécher. Purification par cristallisation dans l'éthanol.

Pds = 0,59 g; Rdt = 67 %; F = 251°.

Analyse $C_{31}H_{20}O_3$: Calc. % : C 84,52 H 4,57 O 10,91
Tr. : 84,24 4,84 11,37.

ν_{OH} cm^{-1} = 3 380; $\nu_{C\equiv C}$ cm^{-1} = 2 180; $\nu_{C=O}$ cm^{-1} = 1 680.

(Diphényl pentatétraénylidène)-10 anthrone **1***c*
Ar = C_6H_5.

A 0,44 g (0,001 mole) de glycol **9** dans 10 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre ajouter 0,21 g de chlorure stanneux. Puis vers 0° on ajoute un léger excès 0,08 g de chlorure d'acétyle. L'effet thermique passé on laisse sous agitation 30 mn à 0°.

Le produit obtenu, instable, n'a pu être conservé que quelques heures à 0° en solution dans le tétrahydrofuranne. Sa présence a été mise en évidence par son spectre ultraviolet.

λ_{max} mμ : 251, 320, 540.

Hydroxy-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène **10***a*.

A 0,76 g (0,02 mole) de tétrahydruroaluminate de lithium en suspension dans 5 cm³ d'éther anhydre, on additionne goutte à goutte à température ambiante une solution de 3,58 g (0,01 mole) d'anthrafuchsone dans 25 cm³ d'éther anhydre. L'effet thermique passé, on laisse sous agitation 1 h à température ambiante. Hydrolyser au tétrahydrofuranne humide puis à la glace, extraire à l'éther, sécher sur sulfate de sodium et chasser l'éther. Purification par dissolution à chaud dans le benzène et précipitation par addition d'éther de pétrole.

Pds = 2,88 g; Rdt = 80 %; F = 195°.

Analyse $C_{27}H_{20}O$: Calc. % : C 90,01 H 5,55 O 4,44
Tr. : 90,09 5,70 4,61

ν_{OH} cm^{-1} = 3 400; $\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 1 600.

Hydroxy-9 diphényléthénylidène-10 dihydro-9,10 anthracène **10***b*

Mode opératoire identique, avec 0,76 g (0,02 mole) de tétrahydruroaluminate de lithium et 3,70 g (0,01 mole) de cumulène-cétone **1***a* (Ar = C_6H_5).

Pds = 2,2 g; Rdt = 60 %; F = 280°.

Analyse $C_{28}H_{20}O$: Calc. % : C 90,28 H 5,41 O 4,30
Tr. : 90,10 5,71 4,60.

ν_{OH} cm^{-1} = 3 560; $\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 1 600.

Phényl-9 hydroxy-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène **10***c*.

a) A 7,16 g (0,02 mole) d'anthrafuchsone dans 20 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre on ajoute goutte à goutte 40 cm³ (0,04 mole) d'une solution normale de bromure de phénylmagnésium dans l'éther. L'effet thermique passé on laisse sous agitation 3 h à température ambiante. Hydrolyser à la glace, extraire à l'éther. Purification par dissolution à chaud dans le benzène et précipitation par addition d'éther de pétrole.

Pds = 7,0 g; Rdt = 80 %; F = 225, 221° (7).

b) Mode opératoire identique, avec 7,16 g (0,02 mole) d'anthrafuchsone et 40 cm³ (0,04 mole) d'une solution normale de phényllithium dans l'éther.

Pds = 6,8 g; Rdt = 78 %; F = 225, 221° (7).

Analyse $C_{33}H_{24}O$: Calc. % : C 90,83 H 5,50 O 3,66
Tr. : 90,99 5,40 3,63.

ν_{OH} cm^{-1} = 3 360; $\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 1 600.

Phényl-9 hydroxy-9 diphényléthénylidène-10 dihydro-9,10 anthracène **10***d*.

a) Mode opératoire identique, avec 7,4 g (0,02 mole) de cumulène-cétone **1***a* (Ar = C_6H_5) et 40 cm³ (0,04 mole) d'une solution normale de bromure de phényl-magnésium dans l'éther.

Pds = 8,15 g; Rdt = 91 %; F = 301°.

b) Mode opératoire identique, avec 7,4 g (0,02 mole) de cumulène-cétone **1***a* (Ar = C_6H_5) et 40 cm³ (0,04 mole) d'une solution normale de phényl-lithium dans l'éther.

Pds = 7,70 g; Rdt = 86 %; F = 301°.

Analyse $C_{34}H_{24}O$: Calc. % : C 91,06 H 5,35 O 3,57
Tr. : 90,84 5,50 3,70.

ν_{OH} cm^{-1} = 3 600; $\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 1 600.

Éthyl-9 hydroxy-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène **10***e*.

Mode opératoire identique, avec 3,58 g (0,01 mole) d'anthrafuchsone dans 10 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre et 20 cm³ (0,02 mole) d'une solution normale de bromure d'éthylmagnésium dans l'éther. Temps de réaction 6 h à température ambiante

Pds = 1,98 g; Rdt = 51 %; F = 209°.

Analyse $C_{29}H_{24}O$: Calc. % : C 89,65 H 6,23 O 4,12
Tr. : 90,02 6,56 4,05.

ν_{OH} cm^{-1} = 3 380; $\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 1 600.

Éthyl-9 hydroxy-9 diphényléthénylidène-10 dihydro-9,10 anthracène **10***f*.

Mode opératoire identique, avec 3,7 g (0,01 mole) de cumulène-cétone **1***a* (Ar = C_6H_5) et 20 cm³ (0,02 mole) d'une solution normale de bromure d'éthyl-magnésium dans l'éther. Temps de réaction : 6 h à température ambiante.

Pds = 1,48 g; Rdt = 37 %; F = 211°.

Analyse $C_{30}H_{24}O$: Calc. % : C 89,96 H 6,04 O 4,00
Tr. : 89,37 6,15 3,98

ν_{OH} cm^{-1} = 3 360; $\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 1 600.

Phényléthynyl-9 hydroxy-9 diphényléthénylidène-10 dihydro-9,10 anthracène **10***g*.

A 0,21 g (0,002 mole) de phénylacétylène dans 10 cm³ de N-méthylpyrrolidone, on ajoute à température ambiante 0,45 g (0,008 mole) de potasse sèche et 0,74 g (0,002 mole) de cumulène-cétone **1***a* (Ar = C_6H_5).

Laisser sous agitation 6 h à température ambiante hydrolyser à la glace, extraire à l'éther, sécher sur sulfate de sodium et chasser l'éther. Purification par dissolution à chaud dans le benzène et précipitation par addition d'éther de pétrole.

Pds = 0,61 g; Rdt = 64 %; F = 229°.

Analyse $C_{36}H_{24}O$: Calc. % : C 91,53 H 5,08 O 3,39
Tr. : 91,44 5,27 3,20.

ν_{OH} cm^{-1} = 3 500; $\nu_{C=C}$ cm^{-1} = 2 200.

(p-chlorophényl phényl propadiénylidène)-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène **13***a*.

a) *[(p-chlorophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1) yl-3]-9 hydroxy-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène* **12**.

Ar = C_6H_5; Ar′ = *p*-Br — C_6H_4; R = R′ = H.

A 0,38 g (0,001 mole) d'alcool acétylénique vrai **11** (Ar=C_6H_5, R = H) dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre, on ajoute 0,22 g (0,004 mole) de potasse sèche et l'on additionne goutte à goutte 0,22 g (0,001 mole) de *p*-chlorobenzophénone dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre. Laisser sous agitation 30 mn à température ambiante. Hydrolyser à la glace, extraire à l'éther, sécher sur sulfate de sodium et chasser l'éther. Produit surfondu.

b) *Réduction :*

A 0,6 g de glycol **12** surfondu précédent, dissous dans 5 cm³ de tétrahydrofuranne anhydre, on ajoute 0,21 g de chlorure stanneux, puis vers 10° on additionne goutte à goutte 0,08 g de chlorure d'acétyle. L'effet thermique passé, on laisse sous agitation 15 mn

à température ambiante. Par addition d'un volume de méthanol, le produit précipite, on l'essore, lave à l'eau et au méthanol.

Purification par chromatographie filtrante sur alumine basique (élution au benzène), puis par dissolution à chaud dans le toluène et précipitation par addition d'éther de pétrole.

Pds = 0,17 g; Rdt (*) = 35 %; F = 298° (dec).

Analyse $C_{42}H_{27}Cl$: Calc. %: C 88,96 H 4,77 Cl 6,26
Tr. : 88,94 5,06 6,41.

λ_{max} mμ (ε.10⁻³) : 281 (24,6), 336 (9,45), 475 (41,6).

(p-bromophényl phényl propadiénylidène)-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène **13***b*.

a) [*(p-bromophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1) yl-3*]-*9 hydroxy-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène* **12**.

(Ar = C_6H_5, Ar′ = *p*-Br — C_6H_4, R = R′ = H).

Mode opératoire identique, avec 0,38 g (0,001 mole) d'alcool acétylénique vrai **11** (Ar = C_6H_5, R = H) et 0,26 g (0,001 mole) de *p*-bromobenzophénone. Produit surfondu.

b) *Réduction :*

Mode opératoire identique, avec 0,64 g du glycol **12** surfondu précédent.

Pds = 0,23 g; Rdt (*) = 30 %; F = 307° (dec).

Analyse $C_{42}H_{27}Br$: Calc. %: C 82,48 H 4,42 Br 13,10
Tr. : 82,24 4,77 12,83

λ_{max} mμ (ε.10⁻³) : 287 (23,6), 336 (9,44), 472 (47,2).

Diphénylpropadiénylidène-9 (p-bromophényl phénylméthylène)-10 dihydro-9,10 anthracène **13***c*.

a) [*(diphényl-1,1 propyne-2 ol-1) yl-3*]-*9 hydroxy-9 (p-bromophényl phénylméthylène)-10 dihydro-9,10 anthracène* **12**.

Ar = *p*-Br — C_6H_4, Ar′ = C_6H_5, R = R′ = H.

Mode opératoire identique, avec 0,46 g (0,001 mole) d'alcool acétylénique vrai **11** (Ar = *p*-Br — C_6H_4, R = H) et 0,18 g (0,001 mole) de benzophénone. Produit surfondu.

b) *Réduction :*

Mode opératoire identique, avec 0,64 g du glycol **12** surfondu précédent.

Pds = 0,20 g; Rdt (*) = 27 %; F = 270° (dec).

Analyse $C_{42}H_{27}Br$: Calc. %: C 82,48 H 4,42
Tr. : 82,75 4,50.

λ_{max} mμ (ε.10⁻³) : 278 (25,3), 334 (9,20), 467 (48,3).

(p-chlorophényl phényl propadiénylidène)-9 (p-bromophényl phénylméthylène)-10 dihydro-9,10 anthracène **13***d*.

a) [*(p-chlorophényl-1 phényl-1 propyne-2 ol-1) yl-3*]-*9 hydroxy-9 (p-bromophényl phénylméthylène)-10 dihydro-9,10 anthracène* **12**

Ar = *p*-Br — C_6H_4, Ar′ = *p*-Cl — C_6H_4, R = R′ = H.

Mode opératoire identique, avec 0,46 g (0,001 mole) d'alcool acétylénique vrai **11** (Ar = *p*-Br — C_6H_4, R = H) et 0,22 g (0,001 mole) de *p*-chlorobenzophénone. Produit surfondu.

b) *Réduction :*

Mode opératoire identique, avec 0,68 g (0,001 mole) de glycol surfondu **12** précédent.

Pds = 0,14 g; Rdt (*) = 21 %; F = 285° (dec).

(*) Rendements calculés par rapport aux alcools acétyléniques vrais **11** de départ.

Analyse $C_{42}H_{26}BrCl$: Calc. %: C 78,08 H 4,03
Tr. : 78,04 4,20.

λ_{max} mμ (ε.10⁻³) : 282 (24,8), 334 (8,50), 472 (49,2).

Diphénylpropadiénylidène-9 (p-chlorophényl phénylméthylène)-10 dihydro-9,10 anthracène **13***e*.

a) [*(Diphényl-1,1 propyne-2 ol-1) yl-3*]-*9 hydroxy-9 (p-chlorophényl phénylméthylène)-10 dihydro-9,10 anthracène* **12**.

Ar = *p*-Cl — C_6H_4, Ar′ = C_6H_5, R = R′ = H.

Mode opératoire identique, avec 0,32 g (0,001 mole) d'alcool acétylénique vrai **11** (Ar = *p*-Cl — C_6H_4, R = H) et 0,18 g (0,001 mole) de benzophénone. Produit surfondu.

b) *Réduction :*

Mode opératoire identique, avec 0,6 g de glycol surfondu **12** précédent.

Pds = 0,17 g; Rdt (*) = 30 %; F = 262° (dec).

Analyse $C_{42}H_{27}Cl$: Calc. %: C 88,96 H 4,77 Cl 6,27
Tr. : 88,66 4,77 6,43

λ_{max} mμ (ε.10⁻³) : 279 (26,1), 335 (9,50), 470 (48,7).

Éthynyl-9 méthoxy-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène **11**

Ar = C_6H_5, R = CH_3.

A 3,84 g (0,01 mole) d'alcool **11** (Ar = C_6H_5, R = H) dissous dans 30 cm³ de tétrahydrofuranne, on ajoute 2,24 g (0,04 mole) de potasse sèche. Vers 0° on additionne goutte à goutte 1 cm³ de sulfate de méthyle; l'effet thermique passé, on neutralise. Hydrolyser à la glace, extraire à l'éther, sécher sur sulfate de sodium et chasser l'éther. Purification par dissolution dans le benzène et précipitation par addition d'éther de pétrole.

Pds = 2,4 g; Rdt = 60 %; F = 215°.

Analyse $C_{30}H_{22}O$: Calc. %: C 90,34 H 5,73 O 4,18
Tr. : 90,42 5,56 4,02.

$\nu_{\equiv C-H}$ cm⁻¹ = 3 280; $\nu_{C\equiv C}$ cm⁻¹ = 2 100.

Diphénylpropadiènylidène-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène **13***f*.

a) [*(Diphényl-1,1 propyne-2 ol-1) yl-3*]-*9 méthoxy-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène* **12** Ar = Ar′ = C_6H_5, R = CH_3, R′ = H.

A 2 g (0,005 mole) d'éther acétylénique vrai **11** précédent dans 5 cm³ de N-méthylpyrrolidone, on ajoute à environ 0° 1,2 g (0,02 mole) de potasse sèche et 0,91 g (0,005 mole) de benzophénone; laisser sous agitation 1 h à température ambiante, hydrolyser à la glace; le produit précipite; l'essorer, laver à l'eau et sécher.

Purification par dissolution dans le benzène et précipitation par addition d'éther de pétrole.

Pds = 2,3 g; Rdt = 78 %; F = 220°.

Analyse $C_{43}H_{32}O_2$: Calc. %: C 88,96 H 5,51
Tr. : 89,11 5,61.

b) [*(Diphényl-1,1 pyrannyloxy-1 propyne-2)yl-3*]-*9 hydroxy-9 diphénylméthylène-10 dihydro-9,10 anthracène* **12**

Ar = Ar′ = C_6H_5, R = H, R′ = .

Mode opératoire identique, avec 1,46 g (0,005 mole) de diphényl-1 pyrannyloxy-1 propyne **14** et 1,79 g (0,005 mole) d'anthrafuchsone **1**.

Recristallisation dans l'éthanol.

Pds = 2,5 g; Rdt = 77 %; F = 198°.

Analyse $C_{47}H_{38}O_3$: Calc. %: C 86,76 H 5,84
Tr. : 86,41 5,84.

c) Réductions :

Mode opératoire identique aux réductions précédentes, avec 0,59 g (0,001 mole) d'éther-alcool **12** précédent ($Ar = Ar' = C_6H_5$, $R = CH_3$, $R' = H$). Pds = 0,48 g, Rdt = 90 %, F = 310°.

A 3,25 g (0,005 mole) de dérivé pyrannylé **12** précédent dans 10 cm³ de méthanol, ajouter peu à peu 10 cm³ d'une solution 2 N de chlorure stanneux dans l'acide acétique 3 N, porter au reflux 15 mn et laisser refroidir.

Le produit cristallise, l'essorer, laver à l'eau et sécher.

Purification par filtration de la solution benzénique sur alumine basique puis par dissolution dans le toluène et précipitation par addition d'éther de pétrole.

Pds = 2,2 g; Rdt = 85 %; F = 310°.

Analyse $C_{42}H_{28}$: Calc. % : C 94,70 H 5,26
Tr. : 94,50 5,39.

ν_{max} mμ ($\varepsilon . 10^{-3}$) : 278 (27), 337 (7), 470 (43).

Bibliographie.

(1) Padova, *Ann. Chim.*, 1910, **19**, 386.
(2) W. Chodkiewicz et P. Cadiot, *C. R. Acad. Sci.*, 1958, **247**, 2383.
(3) W. Ried et G. Dankert, *Ber.*, 1959, **92**, 1223.
(4) W. Ried et H. Neidhart, *Ber.*, 1961, **94**, 373.
(5) J. C. Cognacq et W. Chodkiewicz, *Bull. Soc. chim.*, 1965, **8**, 2183.
(6) W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *C. R. Acad. Sci.*, 1957, **245**, 2061.
(7) W. Chodkiewicz, *Ann. Chim.*, 1957, **2**, 819.
(8) Nakaniski, *Proc. Imp. Acad. Tokyo*, 1933, **9**, 394.
(9) E. Bergmann, *Ber.*, 1930, **63**, 1037.
(10) N. Guichard, W. Chodkiewicz, P. Cadiot et A. Willemart, *C. R. Acad. Sci.*, 1960, **250**, 3666.
(11) N. Guichard, *Diplôme d'Etudes Supérieures*, Paris, 1960.

Imprimé avec le périodique *Bulletin de la Société Chimique de France*
Autorisation S. 7. Dépôt légal : N° 3917, 2e trimestre 1966.
Masson et Cie éditeurs, Paris.

Imprimé en France